

(5)

Int. Cl.:

C 07 c

B 01 j

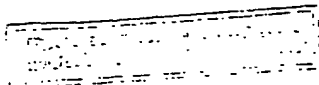
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 q, 14/02
12 o, 10
12 g, 4/02



(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

Auslegeschrift 1 443 329

Aktenzeichen: P 14 43 329.5-42 (S 78437 IV b)

Anmeldetag: 12. März 1962

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 2. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 10. Januar 1962

(33)

Land: Italien

(31)

Aktenzeichen: 15295

(54)

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Società Italiana Resine S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter: Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker, Patentanwalt,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Mantegazza, Attilio, Mailand; Reni, Cesare, Busto Arsizio (Italien)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 016 270

DT-AS 1 064 955

DT-AS 1 112 527

F. A. Henglein, Grundriß der

Chemischen Technik, 1949,

S. 79, Abb. 79 a

Ullmanns Encyklopädie der technischen

Chemie, 3. Auflage, Band 1, 1951,

S. 227 und 228.

ORIGINAL INSPECTED

© 12. 69 909 581/116

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homogenen Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme und eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Um bei derartigen Verfahren hohe Ausbeuten an Phenolen und Ketonen zu erzielen, muß man die Spalttemperatur sorgfältig regeln, da bei hohen Temperaturen die Bildung von Nebenprodukten stark zunimmt, wodurch die Ausbeute verringert und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert wird. Steigt die Temperatur zu stark an, so kann die Spaltung sogar explosionsartig verlaufen.

Es sind verschiedene Versuche zur Lösung der bei diesen stark exothermen Umsetzungen, besonders bezüglich der Beherrschung der Reaktionstemperatur, auftretenden Probleme bekannt, die zwar zum Teil bis zu einem gewissen Grad erfolgreich waren, von denen jedoch keiner völlig befriedigen konnte.

Beispielsweise ist in der deutschen Auslegeschrift 1 016 270 ein Verfahren beschrieben, bei dem man in einem mit einer Rühr- und einer Kühlvorrichtung ausgerüsteten Reaktionsgefäß ein Phenol, das dem sich bei der durchzuführenden Spaltung bildenden Phenol entspricht, vorlegt und vorwärmt, worauf man beginnt, das zu spaltende Hydroperoxyd und die als Spaltkatalysator dienende Schwefelsäure gleichzeitig, aber getrennt kontinuierlich zuzuführen und gleichzeitig kontinuierlich eine entsprechende Menge Reaktionsgemisch abzuführen. Obwohl mit diesem Verfahren verhältnismäßig hohe Ausbeuten erzielt werden können, befriedigt es besonders deswegen nicht, weil die Phenolausbeute aus unerklärlichen Gründen verhältnismäßig stark schwankt, z. B. zwischen 92 und 97 %.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 112 527 ist ein dem vorstehenden Verfahren diesbezüglich überlegenes, hinsichtlich der absoluten Höhe der Ausbeute und besonders bezüglich der erforderlichen aufwendigen Vorrichtung jedoch nicht so günstiges Verfahren bekannt. Bei diesem Verfahren kann zwar die Reaktionstemperatur auf $\pm 2^\circ$ genau geregelt werden, jedoch ist hierzu eine Reihe von jeweils mit aufwendigen Regelvorrichtungen versehenen Umsetzungsgefäßen und Wärmetauschern erforderlich. Außerdem kann man nur mit stark verdünnten Reaktionsteilnehmern arbeiten, z. B. mit etwa 1 bis 5%iger wäßriger Schwefelsäure, wodurch das Umsetzungsgemisch heterogen wird, so daß sämtliche Reaktionsgefäße mit wirksamen Rührwerken ausgerüstet werden müssen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet, d. h. besonders mit verhältnismäßig geringem Aufwand an Vorrichtungen auch bei der Verwendung konzentrierter Ausgangsstoffe eine genaue und zuverlässige Regelung der Reaktionstemperatur gestaltet und zuverlässig und ohne nennenswerte Schwankungen hohe Ausbeuten liefert.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homoge-

nen Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Reaktionsgemisch durch den Wärmeaustauscher im Kreislauf führt und frisches Alkylarylhydroperoxyd zusetzt, wobei die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches das Zehnfache bis das Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds, gemessen in Raumteilen je Zeiteinheit, beträgt.

Erfindungsgemäß führt man also das Reaktionsgemisch im Kreislauf durch einen Wärmeaustauscher, wobei man frisches Hydroperoxyd mit einer Zufuhrgeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumeneinheiten je Zeiteinheit, zusetzt, die wesentlich geringer ist als die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches. Durch entsprechende Änderung dieses Verhältnisses läßt sich die Umsetzungstemperatur leicht innerhalb der gewünschten Grenzen halten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden zu den entsprechenden Phenolen und Ketonen, bestehend aus einem Wärmeaustauscher, dessen Enden durch eine Umlaufleitung mit einer Umlaufpumpe für das Zersetzungsgemisch im geschlossenen Kreislauf verbunden sind, sowie Zuleitungen für das Hydroperoxyd und den Zersetzungskatalysator und Mittel zum Abziehen des Reaktionsgemisches aus dem Kreislauf im Verhältnis zum zugeleiteten Hydroperoxyd und Katalysator.

Die Fig. 1 und 2 zeigen schematisch zwei Ausführungsformen einer solchen Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung.

In der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung ist A ein Wärmeaustauscher in Rohrbündelform, B eine Umlaufleitung und C eine Umlaufpumpe.

Um die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches, ausgedrückt in Längeneinheiten je Zeiteinheit, am Einlauf der Leitungen 1 und 2 für das Hydroperoxyd bzw. die Schwefelsäure zu erhöhen, wird der Durchmesser der Umlaufleitung B zumindest an dieser Stelle wesentlich kleiner gewählt als der Durchmesser des Wärmeaustauschers A.

Bei der Inbetriebnahme der Vorrichtung läßt man durch die Leitung 1 bereits gespaltenes Gemisch zufließen, das durch die Pumpe C rasch in Umlauf gesetzt wird.

Das Gemisch wird auf die gewählte Umsetzungstemperatur gebracht, indem man dem Wärmeaustauscher A über die Leitungen 4 und 5 Heißwasser zuführt. Sobald die gewählte Umsetzungstemperatur erreicht ist, führt man durch die Hydroperoxydlösung und durch die Leitung 2 konzentrierte Schwefelsäure zu.

Die frei werdende Umsetzungswärme wird dem Reaktionsgemisch im Wärmeaustauscher A, in dem nunmehr Kühlwasser umläuft, vollständig entzogen. Durch die Leitung 3 wird Reaktionsprodukt in der der Zufuhrmenge entsprechenden Menge abgezogen.

Durch entsprechende Einstellung des Verhältnisses der Durchflußgeschwindigkeit des in der Vorrichtung umlaufenden Reaktionsgemisches zur Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf wenige Grad Celsius genau geregelt.

Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt das Zehn- bis Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des

Hydroperoxyds, und zwar je nach der Art und Konzentration des Hydroperoxyds.

Die Umsetzung kann bei beliebigem Druck bzw. Unterdruck durchgeführt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführung wird das Hydroperoxyd mit einer Konzentration von über 70 Gewichtsprozent bei einem Verhältnis Durchflußgeschwindigkeit zu Zufuhrgeschwindigkeit von 100:1 bis 500:1 einer Temperatur zwischen 70 und 80 °C und unter Atmosphärendruck gespalten.

Auf Grund der gering gehaltenen Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der genauen Temperaturregelung ist die erfindungsgemäße Vorrichtung äußerst sicher und leicht zu bedienen.

Die Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform, die sich besonders zum Spalten von Hydroperoxyden eignet, bei deren Spaltung leichtflüchtige Ketone entstehen, wie Cumolhydroperoxyd.

Diese Vorrichtung, in der bei Unterdruck gearbeitet wird, ermöglicht es, das Keton unter Ausnutzung der Reaktionswärme fast vollständig aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren.

Der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung, die mit bereits gespaltenem, acetonfreiem, auf 100 °C erwärmtem Gemisch gefüllt ist, wird über die Leitung 8 Cumolhydroperoxyd — vorzugsweise mit einer über 70 Gewichtsprozent liegenden Konzentration — und über die Leitung 7 konzentrierte Schwefelsäure als Spaltkatalysator zugeführt.

Liegt die Menge des aus der Spaltung des Cumolhydroperoxyds stammenden Wassers im Gemisch unter 6 %, so wird durch die Leitung 6 genügend Wasser zugeführt, um die Wassermenge auf 6 % zu bringen. Hierdurch wird der Siedepunkt des Gemisches erniedrigt und die Verdampfung des Acetons gefördert.

Die Spaltung erfolgt augenblicklich. Das Reaktionsgefäß wird mit Hilfe einer Strahlpumpe (eines Ejektors), mit der es über die Leitungen 9, 11, 12 und 14 in Verbindung steht, dauernd auf einen Druck von ungefähr 400 Torr evakuiert.

Das Reaktionsgemisch wird im Gefäß E entspannt und teilweise verdampft, wobei ein Teil der Reaktionswärme abgeführt wird. Die Dämpfe strömen durch die Leitung 9, einen Nebelabschneider 10 und die Leitung 11 weiter zum Kühler H, wo sie durch umlaufendes Kühlwasser (Leitungen 17, 17 a) verflüssigt und im Gefäß I in flüssiger Form gesammelt werden.

Aus dem Gefäß I werden über die Leitung 13 und die Absaugpumpe M 85 bis 90 % des bei der Spaltung des Hydroperoxyds anfallenden Acetons gewonnen, und zwar in einer Konzentration von etwa 90 %, wobei die restlichen 10 % aus sonstigen Reaktionsprodukten, besonders Cumol und Wasser, bestehen. Aus dem Gefäß E wird fast vollständig acetonefreies Reaktionsgemisch über die Leitung 15 durch die Pumpe L abgezogen. Die Reaktionswärme wird dem umlaufenden Reaktionsgemisch in dem mit Kühlwasser (Leitungen 16, 16 a) gekühlten Wärmeaustauscher D fast vollständig entzogen, da die Verdampfung des Acetons weniger als ein Drittel der Reaktionswärme verbraucht. Im übrigen wird auf die Beschreibung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung verwiesen. Der Druck im Reaktionsgefäß kann im Bereich zwischen wenigen Torr bis zum Atmosphärendruck liegen.

Das Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

In einer Vorrichtung nach Fig. 1, die mit 500 Gewichtsteilen eines aus einer vorhergehenden Spaltung stammenden Gemisches gefüllt ist, läßt man dieses Gemisch mit Hilfe der Pumpe C derart umlaufen, daß die an einer beliebigen Stelle des Rohres B gemessene Umlaufgeschwindigkeit 200 000 Gewichtsteile bzw. etwa 210 500 Raumteile je Stunde beträgt.

Dem Wärmeaustauscher A wird über die Leitung 4-5 Wasser von 90 °C zugeführt, bis die Temperatur des umlaufenden Gemisches 70 °C beträgt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wird statt des 90 °C heißen Wassers 25 °C warmes Wasser zugeführt, während man gleichzeitig über die Leitung 1 je Stunde 970 Raumteile (1000 Gewichtsteile) einer Lösung von Cumolhydroperoxyd in Cumol (Hydroperoxydgehalt = 81,9 Gewichtsprozent) und über die Leitung 2 je Stunde 2 Gewichtsteile handelsübliche konzentrierte Schwefelsäure (98 %ig) zuzuführen beginnt, entsprechend einem Verhältnis der Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches zur Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds von etwa 217. Über die Leitung 3 werden fortlaufend 1002 Gewichtsteile je Stunde des Reaktionsgemisches abgeführt.

Während der ganzen Dauer des Versuchs (72 Stunden) liegt der Gehalt des Reaktionsgemisches an Cumolhydroperoxyd unter 0,1 Gewichtsprozent.

Am Ende des Versuchs wird das umgesetzte Gemisch in der Vorrichtung belassen, um es später wieder verwenden zu können.

Während der ganzen Dauer des Versuchs wird die Temperatur zwischen 70 und 72 °C gehalten, wobei Atmosphärendruck vorliegt.

Das erhaltene Gemisch wird mit Hilfe von Ionenaustauschharzen neutralisiert und anschließend durch Destillation in seine Bestandteile zerlegt.

Die Ausbeute an Phenol beträgt 98 % der Theorie, diejenige an Aceton 96 % der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homogenen Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch durch den Wärmeaustauscher im Kreislauf führt und frisches Alkylarylhydroperoxyd zusetzt, wobei die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches das Zehnfache bis das Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds, gemessen in Raumteilen je Zeiteinheit, beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Spaltung gebildete Keton unter Ausnutzung der Reaktionswärme fast vollständig aus dem Gemisch abdestilliert.

3. Vorrichtung zum kontinuierlichen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden zu den entsprechenden Phenolen und Ketonen nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem Wärmeaustauscher, dessen Enden durch eine Umlaufleitung mit einer Umlaufpumpe für das Zersetzungsge-

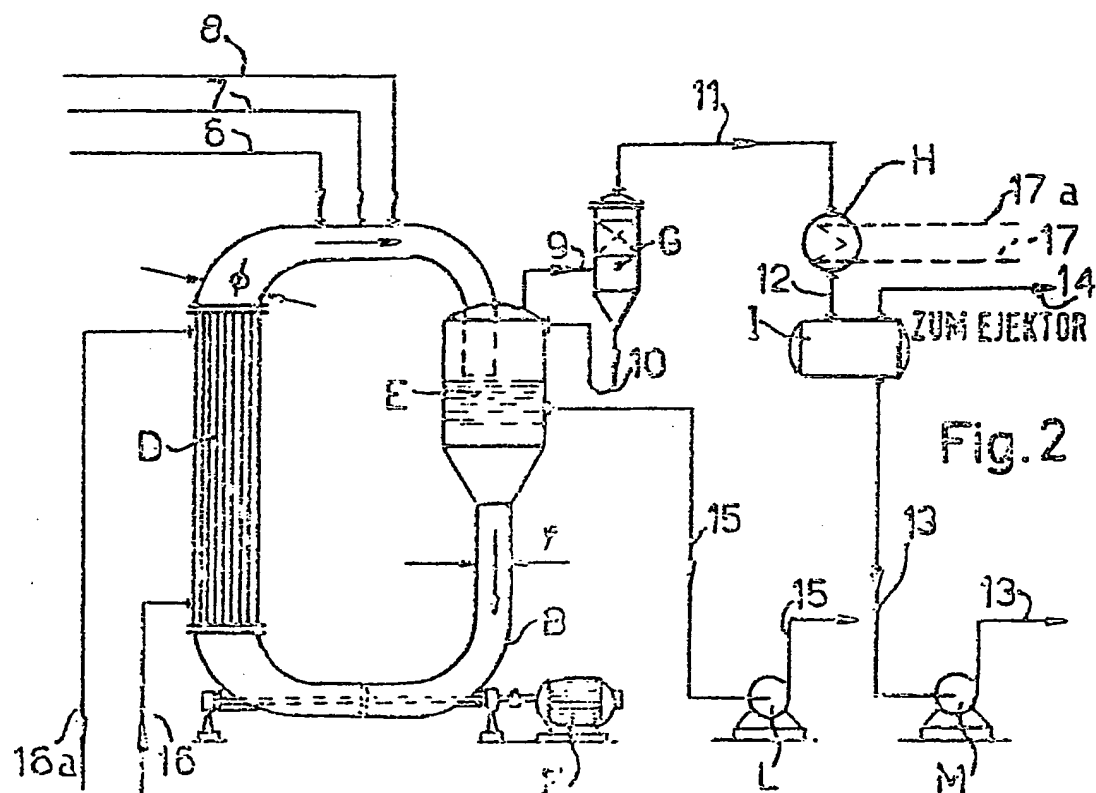
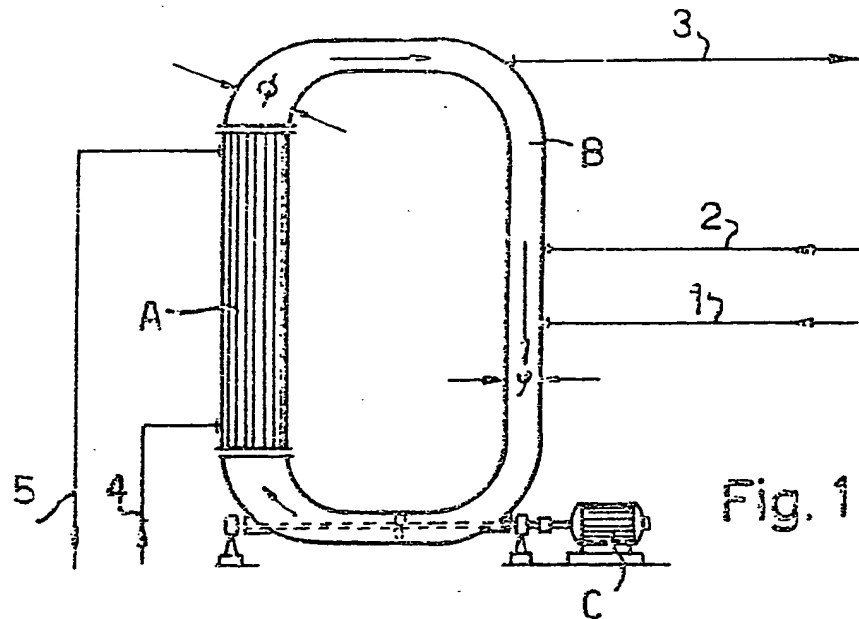
misch im geschlossenen Kreislauf verbunden sind, sowie Zuleitungen für das Hydroperoxyd und den Zersetzungskatalysator und Mittel zum Abziehen des Reaktionsgemisches aus dem Kreislauf im Verhältnis zum zugeleiteten Hydroperoxyd und Katalysator.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Umlaufleitung

einen kleineren Querschnitt als der Wärmeaustauscher hat, wobei die Zuleitungen in diesen Teil der Umlaufleitung münden.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlaufleitung über ein Entspannungsgefäß geführt wird, welches an eine Absaug- und Verflüssigungsvorrichtung für die flüchtigen Zersetzungsprodukte angeschlossen ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



THIS PAGE BLANK (USPTO)